

A3

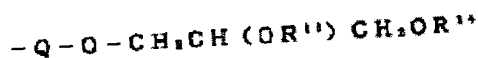
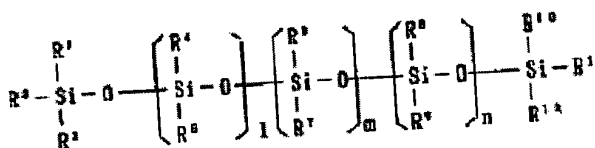
# WATER-IN-OIL TYPE EMULSION COSMETIC

Patent number: JP6135817  
 Publication date: 1994-05-17  
 Inventor: HASE NOBORU  
 Applicant: KAO CORP  
 Classification: A61K7/00; A61K7/48  
 - International:  
 - european:  
 Application number: JP19920291807 19921029  
 Priority number(s):

## Abstract of JP6135817

**PURPOSE:** To obtain a water-in-oil type emulsion cosmetic, stably comprising a liquid perfluoro organic compound, good in extensibility and feeling of use and remarkably improved in makeup persistence by using a specific siloxane derivative as a surfactant.

**CONSTITUTION:** This water-in-oil type emulsion cosmetic stably comprises a siloxane derivative of formula I [at least one of R<1> to R<2> is formula II (Q is 3-20C bivalent hydrocarbon; R<13> and R<14> are H or 1-5C hydrocarbon) and the rest are 1-30C hydrocarbon or the formula X-R<15> (X is bivalent hydrocarbon containing ether and/or ester bond; R<15> is 1-30C hydrocarbon); (l), (m) and (n) are 0-2000] (e.g. octamethylcyclotetrasiloxane) used as a surfactant and further a liquid perfluoro organic compound (e.g. a perfluorodecalin or a perfluoroadamantane which is a liquid at ordinary temperature).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-135817

(43) 公開日 平成6年(1994)5月17日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00	J	7252-4C		
	N	7252-4C		
	W	7252-4C		
7/48		9051-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平4-291807	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成4年(1992)10月29日	(72) 発明者	長谷 昇 千葉県船橋市宮本8-10-5
		(74) 代理人	弁理士 羽鳥 修

(54) 【発明の名称】 油中水型乳化化粧料

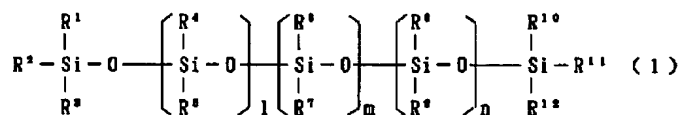
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 撥水性、撥油性及び耐皮脂性に優れ、汗及び皮脂による顔料や紫外線吸収剤等の化粧成分の消失を防止するとともに、肌上での伸びが良く、且つ安定性の優れた油中水型乳化化粧料を提供する。

【構成】 下記成分 (A) 及び下記成分 (B) を含有することを特徴とする油中水型乳化化粧料。

(A) 下記式 (1) で表されるシロキサン誘導体。(例えば、3-(3-ヘキシル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサニル) プロピルグリセリルエーテル、1, 5-ビス〔11-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ) ウンデシル〕デカメチルペンタシロキサン)

(B) 液状パーフルオロ有機化合物 (例えば、パーフルオデカリン、パーフルオロアダマンタン)

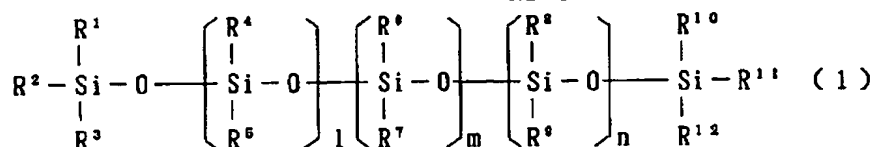


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)及び下記成分(B)を含むことを特徴とする油中水型乳化化粧料。

\* (A) 下記一般式〔化1〕で表されるシロキサン誘導体。

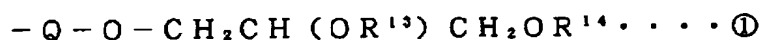
\* 〔化1〕



〔式中、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも一つは、下記一般式①で表される置換基を示し、残りは、炭素数1～30の直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基又は下記一般式②で表される置換基を示す。〕

1、m及びnは、それぞれ、0以上2000以下の数を示す。この際、 $1+m+n=0$ の場合には、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ のうち、少なくとも1つは前記置換基①を示す。

但し、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち1つは、前記置換基①において、Qがトリメチレン基で $R^{13}$ 及び $R^{14}$ が共に水素原子であり、且つ残り全てがメチル基である場合は除く。〕



〔式中、Qは炭素数3～20の二価炭化水素基を示し、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を示し、そのうち少なくとも一方は水素原子である。〕



〔式中、Xはエーテル結合及び／又はエステル結合を含む二価炭化水素基を、 $R^{15}$ は炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基を示す。〕

## (B) 液状パーフルオロ有機化合物

【請求項2】 請求項1記載の油中水型乳化化粧料が、更に下記成分(C)を含有することを特徴とする油中水型乳化化粧料。

## (C) フッ素化合物処理顔料

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は油中水型乳化化粧料に関し、更に詳細には液状パーフルオロ有機化合物を安定に含有し、のびが良く、使用感が良好で、且つ化粧持続性が著しく向上した油中水型乳化化粧料に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、油中水型乳化化粧料は、水中油型乳化化粧料に比べて微生物抵抗性が高く、しかも皮膚表面にオイル膜を形成し水分蒸散を防ぐこと、更に撥水性に優れ化粧くずれが少ないことからスキンケア製品やメイクアップ製品に多用されている。しかしながら、油中水型乳化化粧料は、油相が連続相であるため皮脂によっては容易にてかり、くすみ等の化粧くずれを引き起こし、更には、顔料や紫外

線吸収剤等の化粧成分が消失してしまうという欠点を有している。

【0003】 一方、液状パーフルオロ有機化合物は、フッ素化合物で処理された粉体を容易に分散させることができ、且つ化粧料に配合した場合、皮脂による化粧くずれを防止する機能を有する。上記液状パーフルオロ有機化合物を乳化型化粧料、特に油中水型乳化化粧料に多量に配合した場合に、安定なものが得難いという問題がある。

【0004】 従って、本発明の目的は、撥水性、撥油性及び耐皮脂性に優れ、汗及び皮脂による顔料や紫外線吸収剤等の化粧成分の消失を防止するとともに、肌上での伸びが良く、且つ安定性の優れた油中水型乳化化粧料を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のシロキサン誘導体を界面活性剤として用いることにより、上記目的を達成しうることを知見し、本発明を完成した。

【0006】 本発明は、上記知見に基づいてなされたも

3

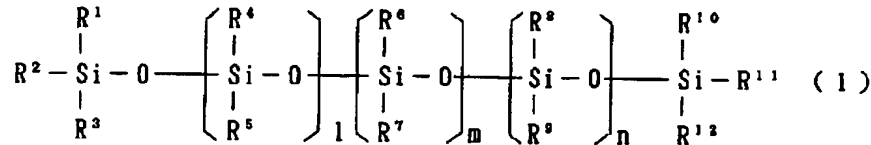
4

のであり、下記成分(A)及び下記成分(B)を含有することを特徴とする油中水型乳化化粧料を提供するものである。

\*じ)で表されるシロキサン誘導体。  
(B) 液状パーフルオロ有機化合物  
【0007】

(A) 下記一般式〔化2〕(前記一般式〔化1〕と同\*

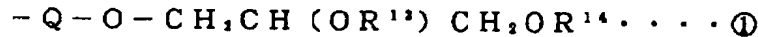
〔化2〕



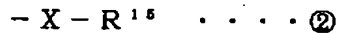
〔式中、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも一つは、下記一般式①で表される置換基を示し、残りは、炭素数1~30の直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基又は下記一般式②で表される置換基を示す。〕

1、m及びnは、それぞれ、0以上2000以下の数を示す。この際、 $1+m+n=0$ の場合には、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ のうち、少なくとも一つは前記置換基①を示す。

但し、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち1つは、前記置換基①において、Qがトリメチレン基で $R^{13}$ 及び $R^{14}$ が共に水素原子であり、且つ残り全てがメチル基である場合は除く。〕



〔式中、Qは炭素数3~20の二価炭化水素基を示し、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1~5の炭化水素基を示し、そのうち少なくとも一方は水素原子である。〕



〔式中、Xはエーテル結合及び/又はエステル結合を含む二価炭化水素基を、 $R^{15}$ は炭素数1~30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基を示す。〕

【0008】以下、本発明の油中水型乳化化粧料について、詳細に説明する。本発明の油中水型乳化化粧料に用いる前記成分(A)は、前記一般式〔化2〕で表されるシロキサン誘導体(以下、シロキサン誘導体(1)と称す)である。

【0009】前記シロキサン誘導体(1)を表す前記一般式〔化2〕において、Qで示される炭素数3~20の二価炭化水素基としては、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレン、ヘキサデカメチレン、オクタデカメチレン等の直鎖アルキレン基；プロピレン、2-メチルトリメチレン、2-メチルテトラメチレン、2-メチルペンタメチレン、3-メチルペンタメチレン等の分岐鎖アルキレン基等が挙げられる。

【0010】 $R^{13}$ 又は $R^{14}$ で示される炭素数1~5の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、イソプロピル、sec-ブチル、ter

t-ブチル、ネオペンチル、シクロペンチル等の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基等が挙げられる。Xで示されるエーテル結合及び/又はエステル結合を含む二価炭化水素基としては、 $-(CH_2)_r-(OC_2H_4)_q-O-$ 、 $-(CH_2)_r-O-CO-$ 、 $-(CH_2)_r-COO-$ (但し、p及びqは、0以上50以下の数を示し、rは、3以上20以下の整数を示す。)等が挙げられる。

【0011】 $R^{15}$ で示される炭素数1~30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドエイコシル、テトラエイコシル、ヘキサエイコシル、オクタエイコシル、トリアコンチル等の直鎖アルキル基；イソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、1-ヘプチルデシル等の分岐鎖アルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、アビエチル、コレステリル等の環状アルキル基などが挙げられる。そして、1、m及びnは、原料となるオルガノハイドロジェンポリシ

ロキサンへの入手のしやすさ、製造時の操作性などの点から、それぞれ0以上2000以下の範囲とする必要がある。

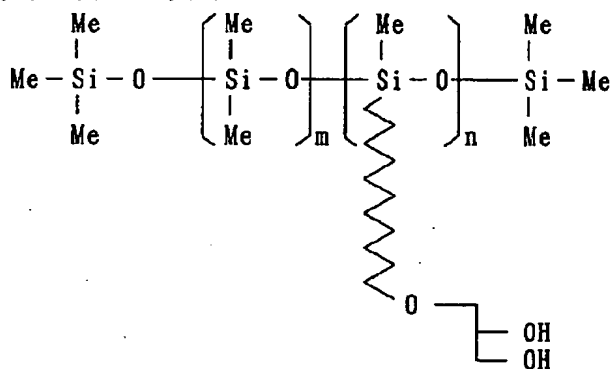
【0012】シロキサン誘導体(1)の中でも、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも1つが、Qが炭素数3~20の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基である置換基①であって、残りが炭素数1~30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である化合物が好ましい。また、前記シロキサン誘導体(1)の分子量は、1000~100,000の範囲とするのが好ましい。

【0013】前記シロキサン誘導体(1)としては、例えば、特開平4-108795号公報の実施例1~14に記載されているシロキサン誘導体などが挙げられる。具体的には、3-(3-ヘキシル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンニル)プロピルグリセリルエーテル、3-(3-デシル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンニル)プロピルグリセリルエーテル、3-\*

\* (3-ヘキサデシル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンニル)プロピルグリセリルエーテル、ノナデカメチルノナシロキサンニルウンデシルグリセリルエーテル、ペンタメチルジシロキサンニルウンデシルグリセリルエーテル、ウンデカメチルペンタシロキサンニルウンデシルグリセリルエーテル、1,5-ビス[11-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)ウンデシル]デカメチルペンタシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス[11-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)ウンデシル]ジメチルポリシロキサン、15-デシルヘキサデカメチルオクタシロキサンニルウンデシルグリセリルエーテル、下記化学式〔化3〕~〔化5〕で表されるシロキサン誘導体等が挙げられる。なお、シロキサン誘導体(1)を使用する際には、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

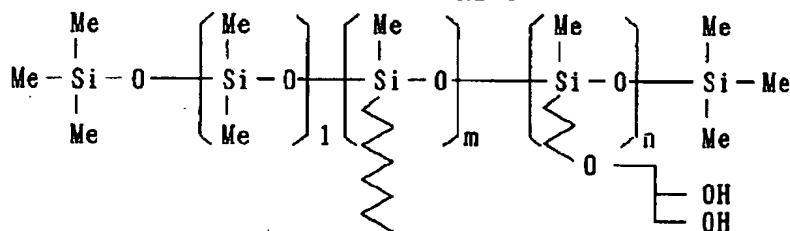
【0014】

〔化3〕



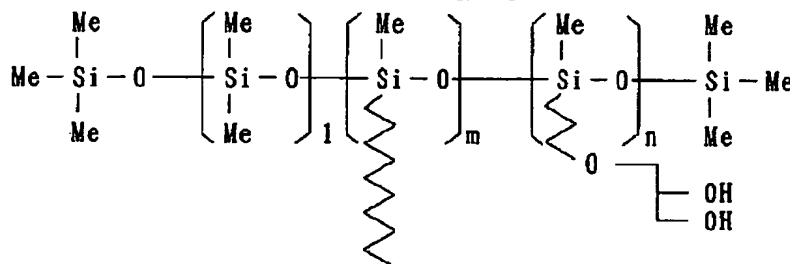
【0015】

※30※〔化4〕



【0016】

★ ★〔化5〕



【0017】前記シロキサン誘導体(1)を調製するには、特開平4-108795号公報に記載の方法により製造することができ、具体的には、例えば下記製造法

(イ)、製造法(ロ)等により製造することができる。

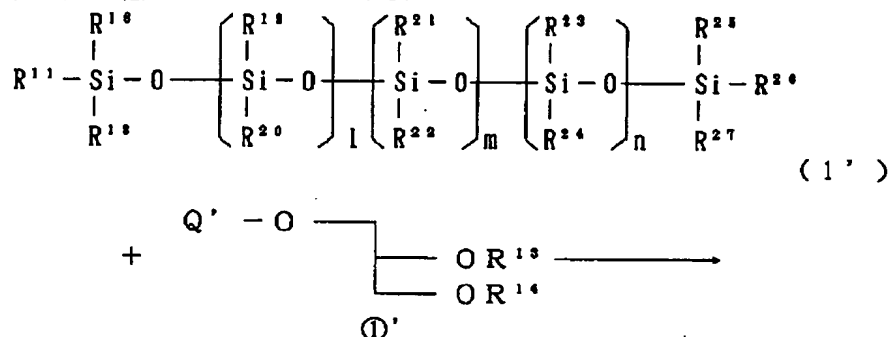
【0018】(イ)置換基②を有さないシロキサン誘導体(1a)の製法

下記化学反応式〔化6〕に示すように、少なくとも1個のケイ素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン(1')に、アルケニルグリセリルエーテル①'を反応(ヒドロシル化)させることにより、置換\*

\*基②を有さないシロキサン誘導体(1a)が得られる。

【0019】

〔化6〕



〔式中、 $R^{18} \sim R^{27}$ は少なくとも1つが水素原子であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基を示し、1、m及びnは、0以上2000以下の数を示す。〕

$Q'$ は、少なくとも1個の二重結合を有する炭素数3～20の炭化水素基を示し、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、前記一般式〔化2〕と同様である。

$R^{11'} \sim R^{12'}$ のうち少なくとも一つは前記置換基①であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基である。

但し、 $R^{11'} \sim R^{12'}$ のうち1つが、 $Q$ がトリメチレン基で $R^{13}$ 及び $R^{14}$ が共に水素原子である置換基①であり、かつ残りが全てメチル基である場合を除く。〕

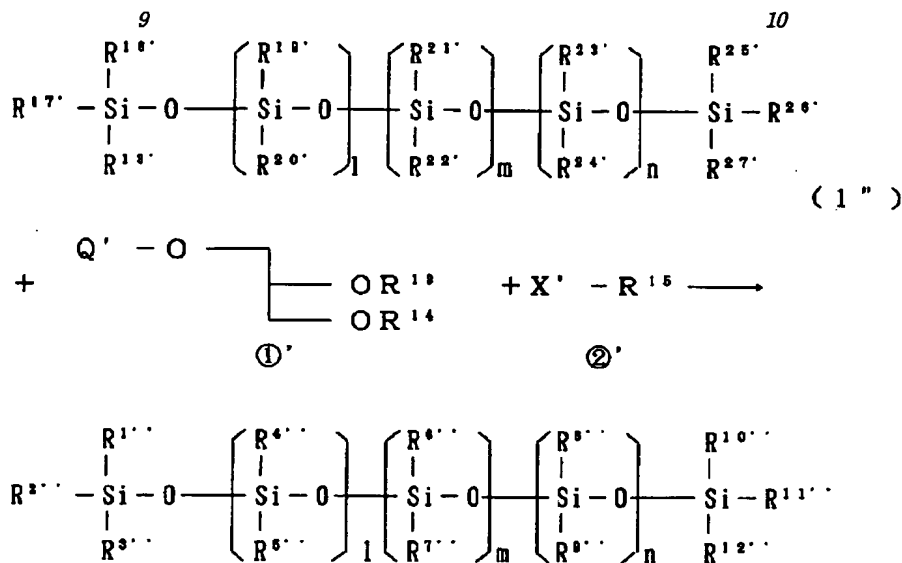
【0020】(ロ)置換基②を有するシロキサン誘導体(1b)の製法

下記化学反応式〔化7〕に示すように、少なくとも2個のケイ素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン(1'')に、アルケニルグリセリルエーテル①'及び化合物②'を反応(ヒドロシル化)させることにより、置換基②を有するシロキサン誘導体(1b)

が得られる。ここで、アルケニルグリセリルエーテル①'と化合物②'は、どちらを先にオルガノハイドロジェンポリシロキサン(1'')に反応させても、また同時に化合物(1'')に反応させてもよい。

【0021】

〔化7〕



〔式中、 $\text{R}^{1'6} \sim \text{R}^{2'7}$ は少なくとも2が水素原子であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基であり、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ0以上2000以下の数を示す。

$\text{Q}'$ 、 $\text{R}^{1'3}$ 及び $\text{R}^{1'4}$ は、前記一般式〔化6〕と同様である。

$\text{X}'$ は、少なくとも1個の二重結合を有し、且つエーテル結合及び／又はエステル結合を含む炭化水素基を示し、 $\text{R}^{1'5}$ は前記一般式〔化2〕と同様である。

$\text{R}^{1'1'} \sim \text{R}^{1'2'}$ のうち、少なくとも1つは前記置換基①であり、残りのうち少なくとも1つは前記置換基②であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基である。〕

【0022】上記製造法(イ)又は製造法(ロ)において、原料として用いるオルガノハイドロジェンポリシロキサン(1')又は(1'')は、分子中に少なくとも1個〔(1')〕又は少なくとも2個〔(1'')〕のケイ素-水素結合を有することが必須とされるほかは、粘度、分子構造に特に制限はなく、公知の種々のものを使用することができるが、原料の入手のしやすさ、製造時の操作性などの点から、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ が0以上2000以下のものとする必要がある。上記製造法(イ)及び製造法(ロ)において用いる前記アルケニルグリセリルエーテル①'としては、 $\text{Q}'$ が $\omega$ -アルケニル基であるものが好ましい。上記製造法(ロ)において用いる化合物②'としては、 $\text{X}'$ が、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_p-(\text{OC}_3\text{H}_7)_q-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_r'-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_r'-\text{COO}-$ (但し、 $r'$ は1以上18以下の整数を示し、 $p$ 及び $q$ は、0以上50以下の数を示す。)等であるものが好ましい。

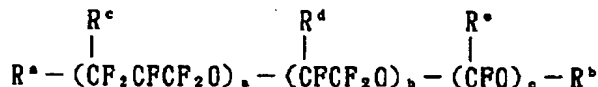
【0023】前記製造法(イ)及び製造法(ロ)における反応は、通常、触媒の存在下に行われる。この際、用いることができる触媒としては、一般にヒドロシリル化に用いられるもの、例えば、遊離ラジカル開始剤；光開

始剤；ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等の金属錯体化合物；これらをシリカゲル又はアルミナに担持させたものなどが挙げられ、中でも、特に塩化白金酸、speier試薬(塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液)等が好ましい。また、該触媒の使用量は、前記オルガノハイドロジェンポリシロキサン(1')又は(1'')とアルケニルグリセリルエーテル①'及び／又は化合物②'との反応を促進するのに充分な量であればよく、特に限定されないが、使用されるオレフィン1molに対して $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{mol}$ の範囲が好ましい。

【0024】前記製造法(イ)及び製造法(ロ)においては、反応溶媒の使用は必須ではないが、必要に応じて適当な溶媒中で反応を行ってもよい。この際、用いることができる反応溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に限定されず、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系溶媒などが挙げられる。尚、アルコー

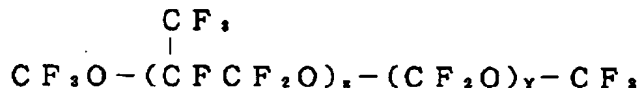
ル系溶媒を使用する場合には、Si-Hと-OHとの間における脱水素反応を防止し抑制するために、酢酸カリウム等のpH調整剤(特開昭57-149290号公報参照)を用いるのが好ましい。

【0025】前記製造法(イ)及び製造法(ロ)において使用されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン(1')又は(1'')に対する、アルケニルグリセリルエーテル①'、又はアルケニルグリセリルエーテル②'及び化合物②'の仕込み割合は、得られるシロキサン誘導体(1)が分子中に少なくとも1個以上の前記置換基①を有するに充分な量のアルケニルグリセリルエーテル①'があれば、その他の割合は任意でよいが、得られる化合物(1)を用いて炭素系の油剤を乳化する場合には、前記製造法(ロ)において、前記置換基①と前記置換基②との合計ユニット数が、残存するジメチルシロキサンユニット数と同じ割合か又はそれ以上の範囲とし、シリコン系の油剤を乳化する場合には、前記製造法(ロ)において、前記置換基①と前記置換基②との合計ユニット数が、残存するジメチルシロキサンユニット数の1/5以下の範囲とするのが好ましい。前記製造法(イ)及び製造法(ロ)における反応(ヒドロシリル化)は、0℃～200℃で進行するが、反応速度や生成物の着色などを\*



(式中、R<sup>a</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>b</sup>及びR<sup>a</sup>は同一でも異なってもよく、それぞれフッ素原子、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルキルオキシ基を示し、R<sup>b</sup>はフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示し、a、b及びcは分子量が500～100000となる0以上の数を示す。但し、a=b=c=0となることはない。)

【0029】尚、上記一般式(化8)でカッコ内に示される各パーフルオロ基はこの順で並んでいる必要はなく、またランダム重合でもブロック重合でもかまわない。斯るパーフルオロポリエーテルとしては、特に粘度が5～5000cStの液体状のものが好ましく、例えば下記一般式(化9)で表される「FOMBLIN HC-04」(平均分子量1500)、「FOMBLIN HC-25」(平均分子量3200)及び「FOMBLIN HC-R」(平均分子量6600)(以上、商品名、モンテフロス社製)；下記一般式(化10)で表\*



(式中、X及びYは、分子量が500～100000となる範囲の数を示す。但し、X/Yは、0.2～2である。)

【0031】  
【化10】

$F - (CF_2O)_z - CF_3$   
(式中、Zは4～500の数を示す。)

【0032】前記液状パーフルオロ有機化合物は、油中

\*考え、0～100℃で行うのが好ましい。

【0026】本発明において、成分(A)は、界面活性剤として作用するものであり、本発明の油中水型乳化化粧料中に0.1～20重量% (以下、単に%で示す)、特に0.1～5%配合するのが好ましい。0.1%未満では、本発明の油中水型乳化化粧料を安定化させることはできず、また20%を越えると、系全体の粘度が著しく高く、油性感、べたつき感を与えるので化粧料としては好ましくない。

【0027】本発明の油中水型乳化化粧料において、前記成分(B)として用いる液状パーフルオロ有機化合物としては、常温で液体であるパーフルオロ有機化合物、例えば、パーフルオロデカリン、パーフルオロアダマンタン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロオクタナ、パーフルオロノナン、パーフルオロペンタン、パーフルオロデカン、パーフルオロドデカン、パーフルオロアルキル変性シリコーン及び下記一般式(化8)で表されるパーフルオロポリエーテル等が挙げられる。

【0028】  
【化8】

※される「デムナムS-20」(重量平均分子量25000)、「デムナムS-65」(重量平均分子量45000)、「デムナムS-100」(重量平均分子量56000)及び「デムナムS-200」(重量平均分子量84000)(以上、商品名、ダイキン工業社製)等の市販品を使用することができる。前記液状パーフルオロ有機化合物は、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

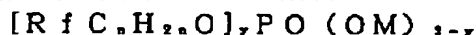
【0030】  
【化9】



水型乳化化粧料全体に対して、通常、1～70%、好ましくは5～50%配合される。1%未満では化粧くずれ防止効果が期待できず、また70%を越えると使用感が悪くなり好ましくない。

【0033】本発明の油中水型乳化化粧料には、上記の成分(A)及び成分(B)に加えて、更に、成分(C)としてフッ素化合物処理顔料を添加するのが好ましい。該フッ素化合物処理顔料としては、フッ素化合物で処理した顔料であれば特に限定されずに用いることができる。

【0034】前記フッ素化合物としては、特開平4-9\*



(式中、Rfは、炭素数3～21のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基を示し、直鎖状あるいは分岐状であって、単一鎖長のものであっても、混合鎖長のものであってもよい。nは、1～12の整数を示し、yは、1～3の数を示す。

Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基又は置換アンモニウム基を示す。)

【0036】前記顔料としては、酸化チタン、酸化鉄、群青、亜鉛華、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、マイカ、セリサイト、タルク、シリカ、カオリン、水酸化クロム、カーボンブラック、等の無機顔料；ナイロンパウダー、ポリメチルメタクリレート、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン粉末等の有機顔料等が挙げられる。

【0037】前記フッ素化合物処理顔料を調製するには、例えば、前記フッ素化合物を、ベンゼン、トルエン、アセトン等の有機溶媒に加熱溶解させて、得られた溶液中に前記顔料を加え、攪拌した後、溶媒を留去して、前記顔料上に前記フッ素化合物をコーティングする方法等により得ることができる。

【0038】前記フッ素化合物処理顔料の配合量は、油中水型乳化化粧料全体に対して、5～50%、好ましくは10～30%とすることができ、これにより乳液状又はクリーム状ファンデーションとすることができる。

【0039】更に、本発明の油中水型乳化化粧料には、必要に応じて、通常の化粧料に配合される添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。例えば、オリーブ油、ホホバ油、ヒマシ油、スクワラン、流動パラフィン、エステル油、ジグリセライド、トリグリセライド、シリコーン油等の油剤、水溶性及び油溶性ポリマー、アニオン性活性剤、カチオン性活性剤、非イオン性活性剤、ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体等の界面活性剤、水、無機及び有機顔料、金属石鹸、シリコン及びフッ素化合物で処理された無機及び有機顔料、防腐剤、酸化防止剤、増粘剤、pH調整剤、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤等が挙げら

\*1008号公報に記載されているフッ素化合物等が挙げられ、具体的には、例えば、下記一般式〔化11〕で表されるポリフルオロアルキルリン酸(米国特許第3632744号明細書参照)、パーフルオロアルキル基を含有する樹脂(特開昭55-167209号公報)、四フッ化エチレン樹脂、パーフルオロアルコール、パーフルオロエポキシ化合物、パーフルオロカルボン酸塩、パーフルオロアルキルシラン(特開平2-218603)等が挙げられる。

10 【0035】

〔化11〕

れる。

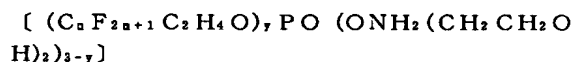
【0040】本発明の油中水型乳化化粧料を調製するには、前記成分(A)、成分(B)、必要に応じて、前記成分(C)及び前記添加剤を、水等と混合し、60～80℃の範囲に加熱した後、攪拌し、次いで、冷却するなどして得ることができる。本発明の油中水型乳化化粧料としては、フェイスケアクリーム又は乳液、スキンケアクリーム又は乳液、乳液状もしくはクリーム状のファンデーション類の皮膚化粧料；毛髪化粧料などが挙げられる。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】

【製造例1】1リットルの丸底フラスコ(またはニーダー)に、セリサイト100gを投入し、イオン交換水500mlを加えた後、これにパーフルオロアルキルリン酸エステルジオキシエチルアミン塩



( $m=6\sim18$ 、 $m$ の平均値=9、 $2>y>1$ )の約17.5重量%水溶液33gを加え、40℃で攪拌した。次いで、1N-塩酸40mlを加えて水溶液のpHを3以下に下げ、粉体表面にパーフルオロアルキルリン酸を析出させた後、これをろ過、水洗、乾燥して目的のフッ素化合物処理セリサイト105gを得た。

【0043】また、セリサイトを、酸化チタン、酸化鉄(赤、黄、黒)、酸化亜鉛、タルクにそれぞれ変えた以外は、同様に、フッ素化合物処理酸化チタン、フッ素化合物処理酸化鉄(赤、黄、黒)、フッ素化合物処理

酸化亜鉛、フッ素化合物処理タルクをそれぞれ得た。

【0044】

【実施例1】

＜二層型液状ファンデーション＞下記〔表1〕に示す組成の二層型液状ファンデーションを下記製法に従い製造し、安定性及び化粧持ちを下記評価方法により評価した。その結果を下記〔表2〕に示す。

＜製法＞油相を室温で溶解した後、これに顔料を添加し、ディスパーで分散させる。これに水相を攪拌しながら添加して乳化し、目的の液状ファンデーションを得た。

＜評価方法＞

\*安定性：50℃で1カ月保存後の液状ファンデーションについて、つぎの基準により評価した。

○・・・軽く振って粘度が4000cp以上になる

×・・・強く振っても粘度が4000cp以上にならない

化粧持ち：10人の専門パネラーにより、官能評価を行い、次の基準で示した。

○・・・8人以上良い

△・・・4人～7人良い

×・・・4人未満良い

【0045】

\*〔表1〕

(単位：重量%)

成分	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
①シリコン誘導体(L)*1	1.0	—	—	1.0
②メチルシリロキサンポリメチルシリル 共重合体	—	1.0	—	—
③α-モ/(メチル 分岐ステアリル)グリセリエーテル	—	—	1.0	—
④オクタメチルシロキサノール	25.0	25.0	25.0	25.0
⑤メチルシリロキサン*2	—	—	—	10.0
⑥γ-ブチロキシエーテル*3	10.0	10.0	10.0	—
⑦グリセリン	2.0	2.0	2.0	2.0
⑧エタノール	15.0	15.0	15.0	15.0
⑨水	バランス	バランス	バランス	バランス
⑩香料	微量	微量	微量	微量
⑪フッ素化合物処理顔料*4				
フッ素化合物処理酸化チタン	6.0	6.0	6.0	6.0
フッ素化合物処理セリサイト	8.0	8.0	8.0	8.0
フッ素化合物処理酸化鉄 (赤、黄、黒)	1.5	1.5	1.5	1.5

\*1：特開平4-108795号公報記載の実施例11に従って製造した、前記化学式〔化3〕で表されるシリコン誘導体(但し、 $m=60$ 、 $n=4$ )

\*2：信越化学工業社製、商品名「KF-96A 6CS」

\*3：モンテフロス社製、商品名「FOMBLIN HC-04」

\*4：製造例1で得られた顔料

【0046】

〔表2〕

17

18

	安定性 (50℃、1ヵ月保存後)	化粧持ち
実施例1	○	○
比較例1	×	△
比較例2	×	△
比較例3	○	×

【0047】上記表2から明らかなように、本発明の油中水型乳化化粧料からなる液状ファンデーションは、前記成分(A)以外の活性剤を用いたものに比して、安定性がよく、またパーフルオロ有機化合物を配合しないものに比して化粧持ち優れたものであることが判る。

\* 【0048】

【実施例2】下記〔表3〕に示す組成の栄養クリームを、下記製造法に従って製造した。

【0049】

〔表3〕

## 栄養クリーム

組成	重量%
(1)シリコーン誘導体 (N) #1	2.0
(2)硫酸カリウム	0.5
(3)パーフルオロポリエーテル #2	6.0
(4)流動パラフィン	5.0
(5)ヘキサデシル-2-エチルヘキサノエート	2.0
(6)安息香酸ナトリウム	0.3
(7)プロピレングリコール	2.0
(8)酢酸dl- $\alpha$ -トコフェロール	0.1
(9)香料	0.1
(10)精製水	バランス

\*1；特開平4-108795号公報記載の実施例13に従って製造した、前記化学式(化4)で表される化合物(1=6, m=8, n=4)。

\*2；モンテフロス社製 商品名「FOMBLIN HC-25」

【0050】(製造法) (1)～(5)を混合し、75℃に加熱した。この混合物中に(6)、(7)、(10)、を混合し、70℃に加熱に加熱した混合物を攪拌したで加え、40乳化した。乳化後、60℃まで冷却し、この中(8)、(9)、を加え更に室温まで冷却して製品とした。

【0051】

【実施例3】下記〔表4〕に示す組成のハンドクリームを、下記製造法に従って製造した。

【0052】

〔表4〕

## ハンドクリーム

組成	重量%
①シリコーン誘導体 (B) *1	1.5
②塩化アルミニウム	0.8
③ミリスチン酸イソプロピル	4.5
④ジメチルポリシロキサン *2	4.0
⑤パーフルオロポリエーテル *3	6.0
⑥パラオキシ安息香酸メチル	0.2
⑦ソルビトール	10.0
⑧精製水	バランス

\*1 ; 特開平4-108795号公報記載の実施例2に従って製造した、3-(3-デシル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサニル)プロピルグリセリルエーテル。

\*2 ; 信越化学工業社製 商品名「KF-96A, 6cs」

\*3 ; モンテフロス社製 商品名「FOMBLIN HC-04」

【0053】 (製造法) ①～⑤を混合し、75℃に加熱 20\* 【実施例4】 下記〔表5〕に示すコールドクリーム (W/O型) を、下記製造法に従って製造した。  
した。この中に75℃に加熱した⑥～⑧の混合物を撹拌  
下徐々に加え乳化した。室温まで冷却し、製品を得た。 【0055】

【0054】

\* 【表5】

## コールドクリーム (W/O型)

組成	重量%
①シリコーン誘導体 (N) *1	5.5
②硝酸ナトリウム	1.0
③流動パラフィン	6.0
④パーフルオロポリエーテル *2	6.0
⑤オレイルアルコール	1.0
⑥ソルビタン酸カリウム	0.2
⑦グリセリン	5.0
⑧香料	0.1
⑨精製水	バランス

\*1 ; 実施例2で用いたシリコーン誘導体と同じ

\*2 ; モンテフロス社製 商品名「FOMBLIN HC-25」

【0056】 (製造法) 実施例3と同様にして製品を得た。

【0057】

【実施例5】 下記〔表6〕に示す組成のクレンジングク

リーム (W/O型) を、下記製造法に従って、製造した。

【0058】

【表6】

## クレンジングクリーム (W/O型)

組成	重量%
①シリコーン誘導体 (E) *1	2. 0
②アルミニウムモノパルミテート	0. 1
③クエン酸ナトリウム	0. 7
④グリセロールモノオレート	2. 5
⑤流動パラフィン	5. 0
⑥パーフルオロポリエーテル *2	7. 0
⑦サラシミツロウ	1. 0
⑧ワセリン	1. 0
⑨ジ-2-エチルヘキシルアジペート	17. 0
⑩パラオキシ安息香酸ブチル	0. 2
⑪ジブチルヒドロキシトルエン	0. 01
⑫グリセリン	2. 0
⑬香料	0. 2
⑭精製水	バランス

\*1: 特開平4-108795号公報記載の実施例5に従って製造した、ペンタメチルジシロキサニルウンデシルグリセリルエーテル。

\*2: モンテフロス社製 商品名「FOMBLIN HC-04」

(製造法) 実施例3と同様にして製品を得た。

\*【0059】

【実施例6】下記〔表7〕に示す組成の乳液 (W/O

〔表7〕

型) を、下記製造法に従って製造した。

\*

## 乳液 (W/O型)

組成	重量%
①シリコーン誘導体 (N) *1	2. 0
②酒石酸ナトリウム	1. 5
③ソルビタンセスキオレート	2. 0
④ステアリン酸	1. 5
⑤オリーブ油	4. 0
⑥パーフルオロポリエーテル *2	5. 0
⑦ジブチルヒドロキシトルエン	0. 02
⑧パラオキシ安息香酸プロピル	0. 2
⑨カルボキシメチルセルロース	0. 1
⑩1, 3-ブチレンジグリコール	5. 0
⑪香料	0. 2
⑫イオン交換水	バランス

\*1: 実施例2で用いたシリコーン誘導体と同じ

\*2: モンテフロス社製 商品名「FOMBLIN HC-04」

【0060】 (製造法) 実施例3と同様にして製品を得た。

【0061】

50 【実施例7】下記〔表8〕に示す組成のヘアクリーム

(W/O型)を、下記製造法に従って製造した。

\*【表8】

【0062】

\*

ヘアクリーム (W/O型)

組成	重量%
①シリコン誘導体 (G) *1	2.0
②サリチル酸ナトリウム	0.7
③パーフルオロポリエーテル *2	5.5
④ジメチルポリシロキサン *3	4.5
⑤グリセリン	10.0
⑥香料	0.1
⑦精製水	バランス

\*1; \*特開平4-108795号公報記載の実施例6に従って製造した、ウンデカメチルペンタシロキサニルウンデシルグリセルエーテル。

\*2; モンテフロス社製 商品名「FOMBLIN HC-25」

\*3; 信越化学工業社製 商品名「KF-96A, 6cs」

【0063】 (製造法) 実施例3と同様にして製品を得た。

※乳液 (W/O型) を、下記製造法に従って、製造した。

【0065】

【0064】

【表9】

【実施例8】 下記【表9】に示す組成のサンスクリーン※

サンスクリーン乳液 (W/O型)

組成	重量%
①シリコン誘導体 (M) *1	1.0
②オクタメチルシクロテトラシロキサン	30.0
③パーフルオロポリエーテル *2	10.0
④グリセリン	2.0
⑤エタノール	10.0
⑥精製水	バランス
⑦フッ素化合物処理酸化亜鉛 *3	7.5
⑧メトキシ桂皮酸オクチル	3.0
⑨香料	0.1

\*1; \*特開平4-108795号公報記載の実施例12に従って製造した、前記化学式【化3】で表される化合物(但し、 $m=80$ ,  $n=4$ )。

\*2; モンテフロス社製 商品名「FOMBLIN HC-04」

\*3; 製造例1にて得られたもの

【0066】 (製造法) 実施例1と同様にして製品を得た。

ファンデーション (W/O型) を、下記製造法に従って製造した。

【0067】

【0068】

【実施例9】 下記【表10】に示す組成のクリーム状フ

【表10】

## クリーム状ファンデーション (W/O型)

組成	重量%
(1)シリコーン誘導体 (L) *1	2. 0
(2)パーフルオロポリエーテル *2	10. 0
(3)ジメチルポリシロキサン *3	5. 0
(4)ステアリン酸アルミニウム	0. 2
(5)1-イソステアロイル-3-ミリストイルグリセロール	2. 0
(6)メトキシ桂皮酸オクチル	2. 0
(7)フッ素化合物処理顔料 *4	
フッ素化合物処理タルク	5. 0
フッ素化合物処理酸化チタン	9. 0
フッ素化合物処理酸化鉄 (赤、黄、黒)	1. 2
(8)デカメチルシクロペンタシロキサン	15. 0
(9)パラオキシ安息香酸ブチル	0. 1
(10)安息香酸ナトリウム	0. 2
(11)硫酸マグネシウム	0. 5
(12)グリセリン	5. 5
(13)1, 3-ブチレングリコール	2. 5
(14)精製水	バランス
(15)香料	0. 1

\* 1 ; 実施例1で用いたシリコーン誘導体と同じ

\* 2 ; モンテフロス社製 商品名「FOMBLIN HC-04」

\* 3 ; 信越化学工業社製 商品名「KF-86A」, 6cs

\* 4 ; 製造例1にて得られたもの

【0069】 (製造法) (1) ~ (6) を混合し、75℃に加熱した。これに(7)をディスパーで分散させる。この中に(9) ~ (14)の混合物を75℃に加熱し、攪拌下で徐々に添加して乳化する。その後30℃に冷却し(8)及び(15)を加え、更に室温まで冷却して目的の製品を得た。

【0070】 実施例2 ~ 9にて製造した油中水型乳化化粧料は、いずれも安定性及び使用感に優れ、更に化粧持続効果を必要とするものは化粧持ちの優れたものであった。

【0071】

【発明の効果】 本発明によれば、撥水性、撥油性及び耐皮脂性に優れ、汗及び皮脂による顔料や紫外線吸収剤等の化粧成分の消失を防止するとともに、肌上での伸びが良く、且つ安定性の優れた油中水型乳化化粧料が提供される。そして、本発明の油中水型乳化化粧料は、パーフルオロ有機化合物を含有しても乳化系が長時間安定で、且つ使用感が良好で化粧持ちに優れる。